

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年7月17日 (17.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/057682 A1

(51) 国際特許分類⁷: C07D 301/19, 303/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/13566

(22) 国際出願日: 2002年12月26日 (26.12.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-1164 2002年1月8日 (08.01.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 辻 純平 (TSUJI,Junpei) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県 市原市 有秋台西1-9-0 125 Chiba (JP).

(74) 代理人: 久保山 隆, 外 (KUBOYAMA,Takashi et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目5番33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

/統葉有/

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF PROPYLENE OXIDE

(54) 発明の名称: プロピレンオキサイドの製造方法

(57) Abstract: A process for production of propylene oxide which comprises the oxidation step of oxidizing cumene into cumene hydroperoxide, the epoxidation step of reacting a cumene solution containing cumene hydroperoxide with an excess of propylene in a liquid phase in the presence of a solid catalyst to obtain propylene oxide and cumyl alcohol, and the hydrogenolysis step of converting the cumyl alcohol obtained in the epoxidation step into cumene through hydrogenolysis in the presence of a solid catalyst and recycling the cumene to the oxidation step as the starting material, wherein the concentration of organic acids in the cumyl alcohol fed to the hydrogenolysis step is adjusted to 200 ppm by weight or below.

(57) 要約:

下記の工程を含むプロピレンオキサイドの製造方法において、水素化分解工程へ供給されるクミルアルコール中の有機酸の濃度を200重量ppm以下とする。

酸化工程: クメンを酸化してクメンハイドロパーオキサイドを得る

エポキシ化工程: クメンハイドロパーオキサイドを含むクメン溶液と過剰量のプロピレンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る

水素化分解工程: 固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする

WO 03/057682 A1



(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

プロピレンオキサイドの製造方法

5 技術分野

本発明はプロピレンオキサイドの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明はスチレンを併産することなくプロピレンをエポキシ化して所望のプロピレンオキサイドに変換することができ、かつエポキシ化で用いられる酸素のキャリヤーを構成するクメンを繰り返して使用することができ、しかも水素化分解工程に用いられる固体触媒の被毒による活性低下を防止し、かつ触媒寿命も長く維持することができるといった優れた特徴を有するプロピレンオキサイドの製造方法に関するものである。

背景技術

エチルベンゼンのハイドロパーオキサイドを酸素キャリヤーとして用いてプロピレンを酸化し、プロピレンオキサイド及びスチレンを得るプロセスはハルコン法として知られている。この方法によると、プロピレンオキサイドと共にスチレンが必然的に副生されるため、プロピレンオキサイドのみを選択的に得るという観点からは不満足である。

20

発明の開示

本発明の目的はスチレンを併産することなくプロピレンをエポキシ化して所望のプロピレンオキサイドに変換することができ、かつエポキシ化で用いられる酸素のキャリヤーを構成するクメンを繰り返して使用することができ、しかも水素化分解工程に用いられる固体触媒の被毒による活性低下を防止し、かつ触媒寿命も長く維持することができるといった、優れた特徴を有するプロピレンオキサイドの製造方法を提供することにある。

すなわち、本発明は下記の工程を含むプロピレンオキサイドの製造方法であって、水素化分解工程へ供給されるクミルアルコール中の有機酸の濃度を 200 重量 ppm 以下とするプロピレンオキサイドの製造方法に係るものである。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得
5 る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドとプロピレ
ンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキ
サイド及びクミルアルコールを得る工程

水素化分解工程：エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解する
10 ことによりクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイク
ルする工程

発明を実施するための最良の形態

酸化工程はクメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得
15 る工程である。クメンの酸化は、通常、空気や酸素濃縮空気などの含酸素ガス
による自動酸化で行われる。この酸化反応は添加剤を用いずに実施してもよい
し、アルカリのような添加剤を用いてもよい。通常の反応温度は 50 ~ 200 °C
であり、反応圧力は大気圧から 5 MPa の間である。添加剤を用いた酸化法の
場合、アルカリとしては、NaOH、KOH のようなアルカリ金属化合物や、
20 アルカリ土類金属化合物又は Na₂CO₃、NaHCO₃ のようなアルカリ金属炭
酸塩又はアンモニア及び (NH₄)₂CO₃、アルカリ金属炭酸アンモニウム塩等
が用いられる。

エポキシ化工程は酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドとプロピレ
ンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキ
25 サイド及びクミルアルコールを得る工程である。

触媒としては目的物を高収率及び高選択率下に得る観点から、チタン含有珪
素酸化物からなる触媒が好ましい。これらの触媒は珪素酸化物と化学的に結合
した Ti を含有する、いわゆる Ti -シリカ触媒が好ましい。たとえば、Ti

化合物をシリカ担体に担持したもの、共沈法やゾルゲル法で珪素酸化物と複合したもの、あるいはTiを含むゼオライト化合物などをあげることができる。

本発明においてエポキシ化工程の原料物質として使用されるクメンハイドロパーオキサイドは希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であってよい。

5 エポキシ化反応はプロピレンとクメンハイドロパーオキサイドを触媒に接触させることで行われる。反応は溶媒を用いて液相中で実施される。溶媒は反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるハイドロパーオキサイド溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクメンハイドロパーオキサイドがその原料であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒としては、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン）及びアルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）などがあげられる。

15 エポキシ化反応温度は一般に0～200°Cであるが、25～200°Cの温度が好ましい。圧力は、反応混合物を液体の状態に保つのに充分な圧力でよい。一般に圧力は100～10000kPaであることが有利である。

20 固体触媒はスラリー状又は固定床の形で有利に使用できる。大規模な工業的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、回分法、半連続法、連続法等によって実施できる。反応原料を含有する液を固定床に通した場合には、反応帯域から出た液状混合物には、触媒が全く含まれていないか又は実質的に含まれていない。

25 本発明においては、水素化分解工程へ供給されるクミルアルコール中の有機酸の濃度を200重量ppm以下である必要があり、好ましくは50ppm以下である。上記有機酸の合計濃度が上記範囲を超えると、前記の本発明の効果を実現することができない。なお、該有機酸の合計濃度はイオンクロマト分析法、ガスクロマト分析法等により求めることができる。有機酸としては、カルボキシル基をもつもので、亜酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸等のカルボン

酸やシュウ酸、マロン酸等のジカルボン酸、乳酸等のヒドロキシ酸等を例示することができる。

水素化分解工程へ供給されるクミルアルコール中の有機酸濃度を上記の範囲に制御する方法としては、蒸留、水やアルカリ水溶液を用いた抽出等により実施できる。アルカリ水溶液としては前記したと同様なアルカリの水溶液が使用できるが、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物の水溶液が好ましい。なお、有機酸は酸化工程からエポキシ化工程にかけて、有機過酸化物の分解反応が主な原因で発生する。

本発明における水素化分解工程はエポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程である。すなわち、水素化分解により酸化工程で用いたクメンと同一のものが再生される。水素化分解反応は、通常、クミルアルコールと水素とを触媒に接触させることで行われる。反応は溶媒を用いて液相又は気相中で実施できる。溶媒は反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるクミルアルコール溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクミルアルコールが生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒はアルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）や、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、エチルベンゼン、トルエン）などがあげられる。水素化分解反応温度は一般に0～500℃であるが、30～400℃の温度が好ましい。一般に圧力は100～10000kPaであることが有利である。水素化分解反応は、スラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。触媒としては水素化能を有するいずれの触媒を用いることができる。触媒の例としてはコバルト、ニッケル、パラジウム等の8～10族金属系触媒、銅、亜鉛等の11～12族金属系触媒をあげることができるが、副生成物を抑制する観点からいえば銅系触媒を用いることが好ましい。銅系触媒としては銅、ラネー銅、銅一クロム、銅一亜鉛、銅一クロム一亜鉛、銅シリカ、銅アルミナ等及びこれらを含む

化合物があげられる。本発明の方法は回分法、半連続法又は連続法によって実施できる。反応原料を含有する液又はガスを固定床に通した場合には、反応帯域から出た液状混合物には触媒が全く含まれていないか又は実質的に含まれていない。

5

実施例

以下に実施例により本発明を説明する。

実施例 1

25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液を水素とともに銅クロム触媒を充填したリアクターに通して反応させた。このとき、クメン溶液中のギ酸および酢酸のトータル濃度は10重量ppmであった。クミルアルコールに対する水素のモル比は8、クメン溶液のLHSV=1.5時間⁻¹、反応圧力は1M Pa-G(ゲージ圧)を用いた。クミルアルコールの反応において生成したのはクメンのみであった。結果を表1に示す。

実施例 2

反応に用いたクメン溶液中のギ酸および酢酸のトータル濃度が40重量ppmであること以外は実施例1と同様の方法で行った。結果を表1に示す。

実施例 3

反応に用いたクメン溶液中のギ酸および酢酸のトータル濃度が100重量ppmであること以外は実施例1と同様の方法で行った。結果を表1に示す。

比較例 1

反応に用いたクメン溶液中のギ酸および酢酸のトータル濃度が300重量ppmであること以外は実施例1と同様の方法で行った。結果を表1に示す。

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
有機酸濃度（重量ppm）	10	40	100	300
CMA転化率* (%)	99.9	99.8	99.5	98.0

* CMA転化率 (%) = (原料中のクミルアルコール濃度 - 反応液中のクミルアルコール濃度) / 原料中クミルアルコールの濃度 × 100

5 産業上の利用可能性

以上説明したとおり、本発明によれば、スチレンを併産することなくプロピレンをエポキシ化してプロピレンオキサイドに変換することができ、かつエポキシ化で用いられる酸素のキャリヤーを構成するクメンを繰り返して使用することができ、しかも水素化分解工程に用いられる固体触媒の被毒による活性低下を防止し、かつ触媒寿命も長く維持することができるといった、優れた特徴を有するプロピレンオキサイドの製造方法を提供することができる。

請求の範囲

1. 下記の工程を含むプロピレンオキサイドの製造方法であって、水素化分解工程へ供給されるクミルアルコール中の有機酸の濃度を 200 重量 ppm 以下とするプロピレンオキサイドの製造方法。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程

エポキシ化工程：クメンハイドロパーオキサイドを含むクメン溶液と過剰量のプロピレンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロ

- 10 ピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程

水素化分解工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

2. クミルアルコール中の有機酸の濃度が 50 重量 ppm 以下である請求の範囲第 1 項記載の方法。

3. 水素化分解工程の固体触媒が銅系触媒である請求の範囲第 1 項記載の方法。

4. 水素化分解工程の固体触媒が銅系触媒である請求の範囲第 2 項記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/13566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07D301/19, 303/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C07D301/19, 303/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-31662 A (SUMITOMO CHEM. CO., LTD.), 06 February, 2001 (06.02.01), & US 2002/151730 A	1-4
A	JP 2001-270873 A (SUMITOMO CHEM. CO., LTD.), 02 October, 2001 (02.10.01), (Family: none)	1-4
A	JP 2001-270878 A (SUMITOMO CHEM. CO., LTD.), 02 October, 2001 (02.10.01), (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 March, 2003 (31.03.03)Date of mailing of the international search report
15 April, 2003 (15.04.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 C07D 301/19, 303/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 C07D 301/19, 303/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-31662 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 2001.02.06 & US 2002/151730 A	1-4
A	JP 2001-270873 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 2001.10.02 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2001-270878 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 2001.10.02 (ファミリーなし)	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.03.03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

齋藤 恵



4 P 9164

電話番号 03-3581-1101 内線 3490